

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 44 194 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 44 194.3
㉑ Anmeldetag: 24. 12. 92
㉒ Offenlegungstag: 30. 6. 94

㉓ Int. Cl. 5:
C 08 G 73/00
C 08 G 73/02
C 08 G 69/26
C 08 G 18/64
D 21 H 21/10
// C 08 G 73/04

DE 42 44 194 A 1

㉔ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:
Scherr, Guenter, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Reuther, Wolfgang, Dr., 6900 Heidelberg, DE;
Moench, Dietmar, Dr., 6940 Weinheim, DE; Linhart,
Friedrich, Dr., 6900 Heidelberg, DE; Weiser,
Juergen, Dr., 6905 Schriesheim, DE

㉖ Wasserlösliche Kondensationsprodukte aus Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und Vernetzern, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

㉗ Wasserlösliche Kondensationsprodukte aus Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und Vernetzern, die erhältlich sind durch Umsetzung von
(a) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen
(b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen wie Glycidylsäure, Glycidylamid oder Glycidylster und
(c) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen, zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten, die in 20-Gew.-%iger wässriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens von 100 mPa·s haben, Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen Kondensationsprodukte durch Umsetzung der obengenannten Verbindungen der Gruppen (a), (b) und (c) und Verwendung der Kondensationsprodukt als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier.

z. B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Diaminopropylethylendiamin, Trisaminopropylamin und Polyethylenimine. Die Polyethylenimine haben vorzugsweise eine mittlere Molmasse (M_w) von mindestens 300. Die mittlere Molmasse der Polyethylenimine kann bis zu 1 000 000 betragen. Technisch von besonderem Interesse ist der Einsatz von Polyethyleniminen mit mittleren Molmassen von 1200 bis 25 000.

Weitere geeignete Verbindungen der Gruppe (a) sind Polyamidoamine. Man erhält sie beispielsweise bei der Umsetzung von Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen, die vorzugsweise 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Man kann auch Mischungen aus Carbonsäuren einsetzen, z. B. Mischungen aus Adipinsäure und Glutarsäure oder Maleinsäure und Adipinsäure. Bevorzugt verwendet man Adipinsäure zur Herstellung der Polyamidoamine. Geeignete Polyalkylenpolyamine, die mit den Dicarbonsäuren kondensiert werden, wurden oben bereits genannt, z. B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bis-Aminopropylethylendiamin. Die Polyalkylenpolyamine können auch in Form von Mischungen bei der Herstellung der Polyamidoamine eingesetzt werden. Die Herstellung der Polyamidoamine erfolgt vorzugsweise in Substanz, kann jedoch auch gegebenenfalls in inerten Lösemitteln vorgenommen werden. Die Kondensation der Dicarbonsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen erfolgt bei höheren Temperaturen, z. B. in dem Bereich von 120 bis 220°C. Das bei der Reaktion gebildete Wasser wird aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Kondensation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen vorgenommen werden. Pro Mol Dicarbonsäure verwendet man üblicherweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins. Die so erhältlichen Polyamidoamine weisen primäre und sekundäre NH-Gruppen auf und sind in Wasser löslich.

Als Komponente (a) kommen außerdem mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine in Betracht. Produkte dieser Art sind dadurch herstellbar, daß man Ethylenimin in Gegenwart von Säuren oder Lewis-Säuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Bortrifluoridetherat, auf die oben beschriebenen Polyamidoamine einwirken läßt.

Unter den geschilderten Bedingungen wird Ethylenimin auf das Polyamidoamin aufgepfropft. Beispielsweise kann man pro basischer Stickstoffgruppierung im Polyamidoamin 1 bis 10 Ethylenimineinheiten aufpfropfen, d. h. auf 100 Gewichtsteile eines Polyamidoamins setzt man etwa 10 bis 500 Gewichtsteile Ethylenimin ein.

Weitere geeignete Verbindungen der Gruppe (a) sind Polyetheramine. Verbindungen dieser Art sind beispielsweise aus der eingangs genannten DE-C-29 16 356 bekannt. Wie dort angegeben ist, erhält man Polyetheramine durch Kondensieren von Di- und Polyaminen mit Chlorhydrinethern bei höheren Temperaturen. Die Polyamine können bis zu 10 Stickstoffatome enthalten. Die Chlorhydrinether werden beispielsweise durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, den Alkoxilierungsprodukten dieser Alkohole mit bis zu 60 Alkylenoxideinheiten, Glycerin oder Polyglycerin, das bis zu 15 Glycerineinheiten enthält, Erythrit oder Pentaerythrit mit Epichlorhydrin hergestellt. Pro Mol eines der genannten Alkohole setzt man mindestens 2 bis 8 Mol Epichlorhydrin ein. Die Umsetzung der Di- und Polyamine mit den Chlorhydrinethern wird üblicherweise bei Temperaturen von 10 bis 200°C durchgeführt.

Polyetherpolyamine werden außerdem durch Kondensieren von Diethanolamin oder Triethanolamin nach bekannten Verfahren erhalten, vgl. US-A-4 404 362, US-A-4 459 220 und US-A-2 407 895.

Die oben beschriebenen Polyalkylenpolyamine können partiell amidiert sein. Produkte dieser Art werden beispielsweise durch Reaktion von Polyalkylenpolyaminen mit Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden hergestellt. Die Polyalkylenpolyamine werden für die nachfolgenden Reaktionen vorzugsweise zu 1 bis 30, meistens nur bis zu 20% amidiert. Die amidierten Polyalkylenpolyamine müssen nämlich noch freie NH-Gruppen aufweisen, damit sie mit den Verbindungen (b) und (c) umgesetzt werden können. Für die Amidierung der Polyalkylenpolyamine kann man beispielsweise Carbonsäuren mit 1 bis 28 Kohlenstoffatomen einsetzen. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzolsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Behensäure. Eine Amidierung kann beispielsweise auch durch Umsetzung der Polyalkylenpolyamine mit Alkyldiketen vorgenommen werden.

Die Polyalkylenpolyamine können auch in teilweise quaternierter Form als Verbindung der Gruppe (a) zum Einsatz gelangen. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Alkylhalogenide, wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Butylchlorid, Epichlorhydrin, Hexylchlorid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat und Benzylchlorid.

Falls quaternierte Polyalkylenpolyamine als Verbindung der Gruppe (a) eingesetzt werden, beträgt der Grad der Quaternierung vorzugsweise 1 bis 30, üblicherweise nur bis zu 20%, damit noch genügend freie NH-Gruppen für die Folgereaktionen zur Verfügung stehen.

Von den Verbindungen der Gruppe (a) verwendet man vorzugsweise Polyethylenimine eines mittleren Molekulargewichts von 1200 bis 25 000, Polyamidoamine, die mit Ethylenimin gepfropft sind und bis maximal 20% amidierte Polyethylenimine.

Geeignete monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, die als Komponente (b) in Betracht kommen, haben beispielsweise 3 bis 18 Kohlenstoffatome im Molekül. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Methylenmalonsäure, Zitronensäure, Ölsäure und Linolensäure. Vorzugsweise werden aus dieser Gruppe von Säuren Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure eingesetzt. Die Salze der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, die ebenfalls als Verbindungen der Gruppe (b) in Betracht kommen, leiten sich von den Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalzen der genannten Säuren ab. Praktische Bedeutung haben vor allem die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze. Die Ammoniumsalze können sich sowohl von Ammoniak als auch von Aminen oder Aminderivaten wie Ethanolamin, Diethanolamin

che Vernetzer sind bekannt, vgl. beispielsweise DE-A-40 28 285, sowie Aziridin-Einheiten enthaltende Vernetzer auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, z. B. 1,6-Bis-N-aziridinohexan, vgl. US-A-3 977 923. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen aus zwei oder mehreren Vernetzern zur Molekulargewichtserhöhung zu verwenden.

Die wasserlöslichen Kondensationsprodukte sind dadurch erhältlich, daß man die Verbindungen der Gruppe (a) mit den Verbindungen der Gruppen (b) und (c) umsetzt. Diese Umsetzung kann in der Weise durchgeführt werden, daß man zunächst die Verbindungen der Gruppen (a) und (b) zur Reaktion bringt und erst danach die Verbindungen der Gruppe (c) zusetzt. Man kann jedoch auch die Verbindungen (b) und (c) gleichzeitig mit den Verbindungen (a) umsetzen. Bei der zweistufigen und bei der einstufigen Reaktionsführung arbeitet man in der Regel — damit die Reaktionen ausreichend schnell ablaufen — bei höheren Temperaturen, z. B. in dem Temperaturbereich von 10 bis 200°C, vorzugsweise 30 bis 90°C. Bei der Umsetzung entstehen wasserlösliche Kondensationsprodukte, die in 20-gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPa·s haben. Die Viskosität der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte kann bis zu 100 Pas betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 200 bis 2000 mPa·s (gemessen in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C).

Die Komponenten (a), (b) und (c) können in beliebigen Verhältnissen eingesetzt werden. Um jedoch direkt anwendbare wasserlösliche Kondensationsprodukte zu erhalten, setzt man die Verbindungen (a) und (b) in einem solchen Verhältnis ein, daß in dem Umsetzungsprodukt aus (a) und (b) noch 20 bis 99, vorzugsweise 30 bis 85% der primären und sekundären Aminogruppen von (a) unverändert bleiben. Die Verbindungen (c) werden, bezogen auf die Verbindungen (a) vorzugsweise in einem Verhältnis von 1 : 0,001 bis 1 : 10, insbesondere 1 : 0,05 bis 1 : 2 eingesetzt.

Bei dem Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen Kondensationsprodukte setzt man gemäß einer Ausführungsform die Verbindungen der Gruppe (a) mit den Verbindungen der Gruppe (b) um und läßt die Umsetzungsprodukte anschließend mit den Verbindungen (c) zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten abreagieren, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPa·s haben. Die Verbindungen (b) und (c) können jedoch auch gleichzeitig mit den Verbindungen der Gruppe (a) umgesetzt werden. Diejenigen Verbindungen der Gruppe (b), die eine monoethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, reagieren bei beiden Verfahrensvarianten mit den Verbindungen der Gruppe (a) nach Art einer Michael-Addition, während Chlorcarbonsäuren und die obengenannten Glycidylverbindungen der Formel I über die Chlorgruppe oder die Epoxidgruppe mit den primären oder sekundären Aminogruppen der Verbindungen der Gruppe (a) reagieren.

Die oben beschriebenen wasserlöslichen Kondensationsprodukte werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier eingesetzt. Sie werden dabei dem Papierstoff in einer Menge von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% zugesetzt, jeweils bezogen auf die Feststoffe. Die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte haben gegenüber den bekannten, ähnlich aufgebauten Kondensationsprodukten, z. B. solchen, die durch Kondensieren von (a) und (c) erhältlich sind, den Vorteil, daß sie bei der Papierherstellung im sauren pH-Bereich auch bei Einsatz höherer Alaunmengen, z. B. von mindestens 3 Gew.-% Alaun, sehr wirksam sind.

Die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte können zur Herstellung sämtlicher Papier-, Pappe- und Kartonqualitäten eingesetzt werden, z. B. Papiere für den Zeitungsdruck (Hochdruck/Offset-Druck), sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Naturtiefdruckpapiere und auch leichtgewichtige Streichrohpapiere. Zur Herstellung solcher Papiere verwendet man als Hauptrohstoffkomponente Holzschnitz, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischen Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW), sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff, die jeweils kurz- bzw. langfaserig sein können.

Als Rohstoffe für die Herstellung der Pulpe kommt auch Zellstoff und Holzstoff in Betracht, der in den sogenannten integrierten Fabriken in mehr oder weniger feuchter Form direkt ohne vorherige Eindickung bzw. Trocknung weiter zu Papier verarbeitet wird und aufgrund der nicht vollständig entfernten Verunreinigungen vom Aufschluß her noch Stoffe enthält, die den üblichen Papierherstellprozeß stark stören. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl füllstoff-freie als auch füllstoff-haltige Papiere hergestellt werden. Der Füllstoffgehalt im Papier kann bis maximal 30 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 5 bis 25 Gew.-% Füllstoff. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kaolin, Kreide, Talkum, Titandioxid, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Satinweiß oder Mischungen der genannten Füllstoffe. Sofern Füllstoffe enthaltende Papiere hergestellt werden, stellt man zunächst eine wäßrige Anschlammung von Faserstoff und Füllstoff her.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gew.-%. Die Viskositäten wurden in wäßriger Lösung in einem Brookfield-Viskosimeter bei einer Konzentration von 20 Gew.-% und einer Temperatur von 20°C gemessen, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Nach der in der US-A-4 144 123 angegebenen Vorschrift wird durch Kondensieren von Adipinsäure mit einem Gemisch aus Ethylenpropylentriamin und Ethylendipropylentetraamin ein Polyamidoamin hergestellt und anschließend mit Ethylenimin gefropft. Das Polyamidoamin enthält pro basischer Stickstoffgruppierung 3 Ethylenimineinheiten aufgefropft.

In einem 2 l fassenden Kolben, der mit Rührer und einer Vorrichtung für das Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre ausgestattet ist, werden 990 g einer 37,5-%igen wäßrigen Lösung des oben beschriebenen Polyamidoamins vorgelegt und mit 53 g Acrylsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird gerührt und 3 Stunden unter Rühren bei einer Temperatur von 80°C gehalten. Danach entnimmt man dem Kolben 451 g des Additionsproduktes des mit Ethylenimin gefropften Polyamidoamins an Acrylsäure, gibt 300 g Wasser zu und legt die

per-Riegler-Testgerät entwässert. Die Zeit, die für verschiedene Auslaufvolumina ermittelt wird, wird als Kriterium für die Entwässerungsgeschwindigkeit der jeweils untersuchten Stoffsuspension gewertet. Die Entwässerungszeiten wurden nach einem Durchlauf von 700 ml Wasser ermittelt.

Optische Durchlässigkeit des Siebwassers

5

Sie wird mit Hilfe eines Photometers bestimmt und ist ein Maß für die Retention von Fein- und Füllstoffen. Sie wird in Prozent angegeben. Je höher der Wert für die optische Durchlässigkeit ist, desto besser ist die Retention.

Beispiele 7 bis 14 und Vergleichsbeispiele 1 bis 4

10

Aus 67 Teilen TMP-Stoff und 33 Teilen unbedrucktem Zeitungsdruckpapier wurde eine Pulpe mit einer Stoffdichte von 2 g pro Liter hergestellt. Der pH-Wert der Pulpe wurde unter Zugabe von Schwefelsäure auf 4,8 eingestellt. Diese Pulpe wurde in mehrere Portionen geteilt, die mit den in der Tabelle angegebenen Mengen an Alaun versetzt wurden. Der pH-Wert sämtlicher Proben betrug 4,8 und wurde entweder durch Zugabe von Schwefelsäure bzw. Natronlauge korrigiert. Zu den Proben wurden dann die in der Tabelle angegebenen Kondensationsprodukte gemäß den Beispielen bzw. das Kondensationsprodukt A zugesetzt und die Entwässerungszeit und optische Durchlässigkeit des Siebwassers bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben. Die Kondensationsprodukte wurden in allen Fällen in einer Menge von 0,02%, bezogen auf die Feststoffe der Pulpe zugesetzt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

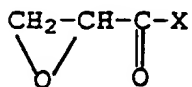
60

65

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Kondensationsprodukte aus Aminogruppen enthaltenden Verbindungen und mindestens bifunktionellen Vernetzern, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch Umsetzung von

- a) Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen, Polyetheraminen sowie Mischungen der genannten Verbindungen mit
- b) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Chlorcarbonsäuren und/oder Glycidylverbindungen der Formel



(I)

in der

X = -NH₂, -OMe, -OR

Me = H, Na, K, Ammonium und

R = C₁- bis C₄-Alkyl oder C₂- bis C₄-Hydroxyalkyl bedeuten, und

c) mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen, zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten, die in 20-gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPa·s haben.

2. Wasserlösliche Kondensationsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen (a) und (b) in einem solchen Verhältnis einsetzt, daß in dem Umsetzungsprodukt aus (a) und (b) noch 20 bis 99% der primären und sekundären Aminogruppen von (a) unverändert bleiben und daß man die Verbindungen (c) im Gewichtsverhältnis (a) : (c) von 1 : 0,001 bis 1 : 10 einsetzt.

3. Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen Kondensationsprodukte nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen (a) mit den Verbindungen (b) umsetzt und die Umsetzungsprodukte anschließend mit den Verbindungen (c) zu wasserlöslichen Kondensationsprodukten reagieren läßt, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPa·s haben.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindungen (b) und (c) gleichzeitig mit den Verbindungen (a) umsetzt.

5. Verwendung der Kondensationsprodukte nach Anspruch 1 oder 2 als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier.